

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 20509

(54) Procédé de préparation des 4,4'-dihydroxy-2,3',5,5'-tétraalkyldiphényl-méthanés, par condensation d'un 2,6-dialkylphénol avec le formaldéhyde en présence d'eau et d'au moins un alcool.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 07 C 39/16.

(22) Date de dépôt 5 juillet 1976, à 16 h 6 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 5 juillet 1975, n. P 25 30 122.8 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. - «Listes» n. 5 du 4-2-1977.

(71) Déposant : Société dite : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation des 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tétraalkyldiphénylméthane qu'on appellera ci-après, pour des raisons de simplicité, "tétraalkyl-bis-phénols", par réaction, catalysée à l'aide d'un acide, de 2,6(dialkylphénols avec le
5 formaldéhyde.

Les produits qu'on prépare par le procédé selon l'invention sont des produits de départ importants de la fabrication de matières plastiques. On peut les convertir par des procédés connus en polycarbonates très stables à la saponification. Par hydratation, on peut les convertir en les diols
10 correspondants, utilisables eux-mêmes dans la préparation de polyesters à haute résistance à la saponification.

La préparation de tétraalkyl-bis-phénols par condensation de 2,6-dialkylphénols avec le formaldéhyde en présence d'un composant acide est connue. L'acide chlorhydrique semble un catalyseur efficace et particu-
15 lièrement apprécié dans la réaction avec les dialkylphénols, car ces derniers, comparativement aux phénols non substitués, ont une moins forte réactivité. Malheureusement, le formaldéhyde réagit avec l'acide chlorhydrique en donnant l'éther α -, α' -dichlorodiméthylrique qui est fortement cancérigène; d'autre part les solutions contenant de l'acide chlorhydrique sont très corrosives.
20 On a donc cherché d'autres modes opératoires pour réaliser cette condensation.

Ainsi par exemple, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n°2 839 586, on décrit la conversion du 2,6-diméthylphénol, par réaction avec le formaldéhyde et la diméthylamine, en 4-hydroxy-3,5-diméthyl-N,N-diméthylbenzylamine, laquelle, à des températures d'environ 200°C, se convertit en tétra-
25 méthyl-bis-phénol-F avec séparation de diméthylamine. Ce procédé donne des rendements élevés en produit brut mais, en raison de la présence d'une base et des fortes températures observées, ce produit est fortement coloré. En outre, des traces résiduelles d'amine empêchent l'hydratation subséquente par contamination du catalyseur, de sorte qu'il faut procéder à des opérations de purification compliquées et qui provoquent de fortes pertes. Par ailleurs, la diméthyl-
30 amine doit être récupérée aussi quantitativement que possible mais, en raison de la volatilité de cette amine, cela n'est pas facile.

Il semble logique de conduire la condensation avec des catalyseurs moins nocifs et moins corrosifs, comme l'acide phosphorique ou l'acide
35 sulfurique. Mais alors, pour parvenir à des vitesses de réaction acceptables, il faut travailler à des températures plus élevées. Aux températures plus élevées, le formaldéhyde a une pression de vapeur considérable et s'échappe

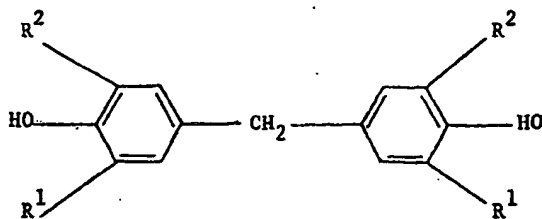
en partie, non consommé, de la solution de réaction. Même le travail sous pression n'empêche pas le formaldéhyde de se séparer sous la forme polymère dans les parties les plus froides du réacteur non atteintes par la solution de réaction. En plus d'une pollution de l'air évacué, on constate également des bouchages des conduits. La forte pression de vapeur du formaldéhyde a un effet particulièrement gênant si l'eau formée dans la réaction ou l'eau ajoutée avec le formaldéhyde pour maintenir la concentration voulue dans le mélange de réaction doit être éliminée par distillation, le cas échéant, sous forme d'un azéotrope avec un agent d'entraînement. Dans un tel cas, non seulement les gaz résiduels mais le distillat également contiennent des quantités considérables de formaldéhyde. Ce formaldéhyde est difficile à récupérer et à réutiliser.

La demanderesse a maintenant constaté avec surprise que des mélanges de réaction consistant en les composants dialkylphénol et formaldéhyde, eau et un alcool, avaient une pression de vapeur de formaldéhyde anormalement basse, même à des températures de réaction supérieures à 80°C.

Ces circonstances permettent de préparer des tétraalkyl-bis-phénols avec des catalyseurs qui ne posent pas de problèmes et sans perte de formaldéhyde. Même l'eau de réaction peut être distillée sans difficultés et l'eau distillée est pratiquement exempte de formaldéhyde.

On obtient le tétraalkyl-bis-phénol avec d'excellents rendements, presque quantitatifs. Les produits séparés du mélange de réaction sont si purs que, par exemple, on peut les hydrater directement en diols bien que les catalyseurs d'hydratation soient très sensibles à des impuretés, même en quantités très faibles.

L'invention concerne donc un procédé perfectionné pour préparer des 4,4'-dihydroxy-3,5,3',5'-tétraalkyldiphénylméthane de formule :



dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle en C 1 - C 6, par condensation, catalysée à l'aide d'un acide,

de 2,6-dialkylphénols avec du formaldéhyde, le procédé se caractérisant en ce que la condensation est effectuée en présence d'eau et d'alcools.

Il est tout à fait surprenant que la condensation puisse être effectuée en présence d'un alcool sans perte de formaldéhyde. On
5 aurait pu s'attendre au contraire à une augmentation de la pression de vapeur du formaldéhyde car, selon J. Chem. Soc 127, 2835-2838 (1925) la pression de vapeur est augmentée dans une mesure notable par addition de méthanol à des solutions aqueuses de formaldéhyde.

Les catalyseurs qui conviennent dans le procédé selon l'inven-
10 tion sont des acides minéraux comme l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique, des acides organiques forts comme les acides sulfoniques et phosphoniques, l'acide trichloracétique et l'acide trifluoracétique. Cependant, les acides solides conviennent tout spécialement et peuvent être éliminés facilement du mélange de réaction. On citera par exemple des
15 alumines activées à l'aide d'acides et en particulier des échangeurs d'ions à base de polymères organiques réticulés et sulfonés, par exemple des résines phénolformaldéhyde sulfonées et plus spécialement des polystyrènes sulfonés, réticulés par du divinylbenzène.

La condensation de phénols avec des aldéhydes en présence
20 d'échangeurs d'ions acides est connue. Cependant, selon l'état de la technique antérieure, l'utilité de cette condensation est limitée. Ainsi, selon le brevet français n°1 206 818, seuls des aldéhydes en C 6 - C 13, de préférence en C 4, conviennent pour de telles réactions. Evidemment, l'utilisation d'échangeurs d'ions est particulièrement difficile si le formaldéhyde doit réagir car, selon
25 les détails donnés dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 242 220, seuls les aldéhydes en C 2 ou plus conviennent comme produits de départ dans une réaction avec des phénols. Le formaldéhyde est expressément exclu, comme ne convenant pas.

Contrairement à ce qui est indiqué dans ces publications anté-
30 rieures, on peut utiliser avantageusement, dans le procédé selon l'invention, des échangeurs d'ions acides. Même en présence de grandes quantités d'eau, ils ont une activité suffisante pour assurer des durées de réaction acceptables. Même dans de telles conditions, on n'observe pas de diminution du rendement. Comparativement à des catalyseurs dissous en phase homogène, les
35 échangeurs d'ions acides solides ont l'avantage de ne libérer aucune substance dans le mélange de réaction et, par conséquent, de ne pas produire d'impuretés. Ils n'exercent pas de corrosion sur des récipients de réaction et sont faciles à séparer.

Si l'on tient compte de ce qui est indiqué dans le brevet français n° 1 207 818 précité, le succès de la réaction selon l'invention doit être considéré comme tout à fait surprenant. En fait, lorsqu'on utilise des alcools à au moins 4 atomes de carbone, on peut non seulement faire réagir
5 avec le formaldéhyde, volatil, sans perte mais également éliminer l'eau du mélange de réaction par azéotropie, et cette eau ne contient pratiquement pas de formaldéhyde.

Le procédé selon l'invention constitue donc un procédé efficace et non polluant pour la préparation des 4,4'-dihydroxy-3,5,3',5'-tétraalkyl-
10 diphénylméthanés.

Les produits de départ qui conviennent dans le procédé selon l'invention sont des 2,6-dialkylphénols dont les radicaux alkyles sont en C 1 - C 6, et par exemple le 2,6-diisopropylphénol, le 2,6-diéthylphénol, le 2-méthyl-6-éthylphénol et tout spécialement le 2,6-diméthylphénol.

15 Le formaldéhyde peut être introduit à l'état gazeux ou à l'état solide, par exemple à l'état de paraformaldéhyde, ou encore à l'état liquide, par exemple à l'état de solutions. Pour ces solutions, on peut utiliser comme solvants l'eau, des alcools, des dialkylphénols ou des mélanges de ces solvants. On utilisera de préférence des solutions aqueuses de
20 formaldéhyde à une teneur maximale de 50% en poids et allant de préférence jusqu'à 35% en poids.

Les échangeurs d'ions qu'on peut utiliser sont tous les échangeurs d'ions acides solides, en particulier ceux formés à partir de polystyrènes sulfonés réticulés par 2 à 20% en poids de divinylbenzène.

25 Tous les alcools peuvent être utilisés mais il est avantageux de choisir un alcool dont l'azéotrope avec l'eau ou le phénol mis en oeuvre bout à plus de 70°C, afin de pouvoir observer une température de réaction suffisamment élevée. Les alcools qui conviennent sont ceux qui ont au moins
30 deux atomes de carbone. Par ailleurs, il est avantageux d'utiliser des alcools qui ne sont pas entièrement miscibles avec l'eau à température ambiante, car il est alors plus facile de séparer l'eau après la réaction. Spécialement, les alcools à au moins 4 atomes de carbone sont intéressants et, pour des raisons de prix et de propriétés physiques, on apprécie plus spécialement les
35 butanols, en particulier le n-, l'iso- et le sec-butanol.

La température de réaction se situe en général entre 60 et 120°C, de préférence entre 80 et 100°C et mieux encore entre 85 et 100°C si l'on veut

parvenira la vitesse de réaction optimale. Le rapport molaire dialkylphénol/formaldéhyde doit être d'au moins 2 : 1. On ne donne pas de limite supérieure pour ce rapport molaire car du point de vue de la chimie, il n'y a pas de limite réelle mais des considérations économiques conduisent à la conclusion qu'il n'y a pas d'intérêt à travailler avec un rapport dialkylphénol/formaldéhyde supérieur à 15 : 1. Normalement, même, on ne dépasse pas un rapport de 10 : 1.

La proportion en poids d'alcool dans la solution de réaction se situe entre 5% en poids et 10 fois le poids des composants de la réaction, la limite supérieure étant simplement dictée par des considérations économiques et dépendant en outre du type d'alcool utilisé, du rapport molaire dialkylphénol/formaldéhyde et de la teneur en humidité. De préférence, la quantité d'alcool sera de 10 à 30% du poids des composants de réaction. La proportion d'eau en poids dans la solution sera de 1 à 50%, de préférence de 3 à 30% du mélange de réaction total.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

20 EXEMPLE 1

a) On chauffe pendant 1 h sous agitation en atmosphère d'azote à la température du reflux (80 à 90°C) un mélange de 244 g, 2 moles, de 2,6-diméthylphénol, 86g, 1 mole, de solution aqueuse de formaldéhyde à 35%, 25g d'acide phosphorique concentré et 40 g de n-butanol. Il n'y a pas d'échappement de formaldéhyde à partir du mélange de réaction. Après 5 h de chauffage dans ces conditions, le mélange de réaction devient difficile à agiter en raison des cristaux de 4,4'-dihydroxy-3,5,3',5'-tétraméthyl-diphénylméthane qui ont précipité. On ajoute donc 60g de butanol et, après 13 h de réaction, 100 g d'eau. Au bout de 20 h au total, on refroidit, on filtre le bis-phénol qui a précipité sous vide, on le lave au méthanol et à l'eau, on presse et on sèche. On obtient 210g d'un tétraméthyl-bis-phénol légèrement pigmenté en jaune, et fondant à 173-177°C. La phase aqueuse obtenue à la filtration sous vide contient 2,3g et la phase organique 2,6g de formaldéhyde. Le taux de conversion du formaldéhyde est de 82% et le rendement en 4,4'-dihydroxy-3,5,3',5'-tétraméthyl diphénylméthane est supérieur à 97% de la théorie. Le bis-phénol est suffisamment pur pour pouvoir être hydraté directement en diol. Le filtrat butanol-eau est débarrassé de l'eau de réaction (72g) par distillation azéotropique; le distillat aqueux contient environ 0,1% de formaldéhyde. Le résidu peut être

réutilisé, après addition de compléments de 2,6-diméthylphénol et de formaldéhyde, dans de nouvelles préparations.

- b) On agite 100g du bis(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-méthane obtenu en a) ci-dessus dans un autoclave à secousses en présence de 2,5g d'un catalyseur Ni-Cr-Al-Cu réduit, à 160-170°C, sous une pression d'hydrogène de 200 à 280 bars jusqu'à ce que l'absorption d'hydrogène cesse (durée : 145 mn).

On redissout le produit de réaction dans le méthanol, on filtre et on concentre.

- Après distillation, on obtient 100g de bis-(hydroxycyclohexyl)-méthane (bouillant à 160 - 164°C/0,55 mm Hg), ce qui correspond à un rendement de 95 à 96% de la théorie, avec une teneur en groupes hydroxyphénoliques de 0,03% et un indice d'hydroxyle de 415 (calculé 419).

- On mélange 50 parties d'un polyester insaturé préparé par des procédés classiques de polycondensation en atmosphère d'azote à 200°C environ à partir de 171,6 parties d'anhydride maléique et 492,5 parties de bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxycyclohexyl)-méthane, indice d'acide inférieur à 20, avec 50 parties de styrène et 0,005 partie d'hydroquinone; on ajoute 2 parties de peroxyde de benzoyle.

- Le mélange est ensuite coulé entre deux plaques de verre sur lesquelles on a déposé un agent de démoulage et qui sont maintenues à une distance de 2 cm par des bourrelets d'étanchéité; on durcit en 3 h à 75°C et on termine en 15 h à 100°C. Après sortie du moule, on découpe la plaque en éprouvettes de 25 x 40 x 2 mm.

- Ces éprouvettes sont exposées à la vapeur désaérée à 110°C à l'autoclave pendant 40 à 50 jours. Après ce traitement, la résine n'a subi aucune modification.

Exemple comparatif

- On répète l'opération de l'exemple 1 a) sans ajouter de butanol au mélange de réaction; on ajoute à la place 40 g d'eau; au cours du chauffage, il y a échappement de formaldéhyde à partir du mélange de réaction; durant l'ébullition, ce dégagement de formaldéhyde diminue progressivement mais le formaldéhyde se dépose à l'état polymère sur le serpentin de refroidissement.

EXEMPLE 2

On chauffe pendant 2 h à l'ébullition (80 à 90°C) sous agitation en atmosphère d'azote un mélange de 244g, 2 moles, de 2,6-diméthylphénol, 300 ml de n-butanol, 86 g, 1 mole, de solution aqueuse de formaldéhyde à 35% et 25 g d'acide phosphorique concentré. On élimine ensuite l'eau par azéotropie. On ne trouve pas de formaldéhyde dans les gaz résiduels. Au bout de 3 à 4 h, on a éliminé toute l'eau. On obtient 65g d'eau à 0,8% de formaldéhyde.

Exemple comparatif

On répète l'opération de l'exemple 2 mais on remplace le n-butanol par 300 ml de toluène. Lorsqu'on a terminé la séparation d'eau par azéotropie, on trouve 70 g d'eau à 21% de formaldéhyde.

EXEMPLE 3

On fait réagir 610g de 2,6-diméthylphénol et 166g de solution aqueuse de formaldéhyde à 35% en présence de 800g d'isobutanol et 350g d'une résine échangeuse d'ions acide, humidifiée, du type polystyrène sulfoné et réticulé par du divinylbenzène. On fait réagir pendant 3 h à 95 - 100°C. Il ne s'échappe pas de formaldéhyde de l'appareil. On élimine la phase aqueuse de l'azéotrope isobutanol-eau au moyen d'un séparateur d'eau.

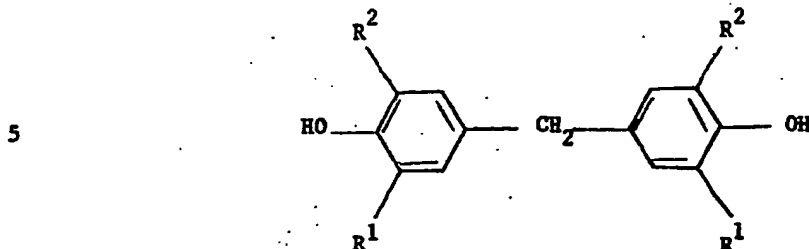
Le taux de conversion du formaldéhyde à la fin de la réaction est de 30%; le rendement est supérieur à 98%. La teneur en formaldéhyde de la phase aqueuse distillée est de 0,5% et celle de la phase organique en reflux est de 0,4%.

EXEMPLE 4

On pompe en continu 3050g de 2,6-diméthylphénol, 850 g de solution aqueuse de formaldéhyde à 35% et 5850g d'isobutanol sur un lit solide de résine échangeuse d'ions acide du type polystyrène sulfoné réticulé par du divinylbenzène, avec une durée de passage moyenne de 4 h. Le taux de conversion du formaldéhyde est de 82% et le rendement est supérieur à 98%. L'eau et l'isobutanol contenus dans le produit de réaction sont distillés à 94°C sous pression normale. La phase aqueuse du distillat contient moins de 0,1 % de formaldéhyde.

REVENDICATIONS

1. Procédé perfectionné pour préparer un 4,4'-dihydroxy-3,5,3',5'-tétraalkyldiphénylméthane répondant à la formule générale :



dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, par condensation, catalysée à l'aide d'un acide, d'un 2,6-dialkylphénol avec le formaldéhyde, le procédé se caractérisant en ce que la condensation est effectuée en présence d'eau et d'au moins un alcool.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 et R^2 représentent des radicaux alkyles en C 1 - C 6.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la condensation est catalysée par l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, un acide sulfonique, l'acide trichloracétique, l'acide trifluoracétique ou une alumine activée par un acide.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la condensation est catalysée au moyen d'un échangeur d'ions à base d'un polymère organique sulfoné et réticulé.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le catalyseur est un échangeur d'ions à base de résine phénolformaldéhyde sulfonée.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le catalyseur est un polystyrène sulfoné réticulé par du divinylbenzène.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le catalyseur est un polystyrène sulfoné réticulé par 2 à 20% en poids de divinylbenzène.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le 2,6-dialkylphénol est le 2,6-diisopropylphénol, le 2,6-diéthyl-phénol, le 2-méthyl-6-éthylphénol ou le 2,6-diméthylphénol.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcool utilisé forme avec l'eau ou avec le 2,6-dialkylphénol un azéotrope bouillant à plus de 70°C.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'alcool contient au moins 2 atomes de carbone.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'alcool contient au moins 4 atomes de carbone.
- 5 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'alcool est le n-, l'iso- ou le sec-butanol.
13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température de 60 à 120°C.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que
10 la réaction est effectuée à une température de 80 à 100°C.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température de 85 à 100°C.
16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire dialkylphénol/formaldéhyde est d'au moins 2 : 1.
- 15 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le rapport molaire dialkylphénol/formaldéhyde ne dépasse pas 15 : 1.
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le rapport molaire dialkylphénol/formaldéhyde ne dépasse pas 10 : 1.
19. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la
20 proportion d'alcool en poids est de 5 à 1 000% du poids des composants de la réaction.
20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la proportion d'alcool est de 10 à 300% du poids des composants de la réaction.
21. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
25 la proportion d'eau dans la solution de réaction est de 1 à 50% du poids total du mélange de réaction.
22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la proportion d'eau dans la solution de réaction est de 3 à 30% du poids total du mélange de réaction.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.